

⑤ 日本国特許庁 (JP) ⑥ 特許出願公開  
 ② 公開特許公報 (A) 昭60-13855

④ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 09 D 3/72  
 C 08 G 18/40

識別記号 庁内整理番号  
 6516-4J  
 7019-4J

③ 公開 昭和60年(1985)1月24日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 防食塗料組成物

② 特 願 昭58-121916  
 ② 出 願 昭58(1983)7月4日  
 ② 発明者 牧宏久  
 寝屋川市国松町32の13  
 ② 発明者 佐野孝

京都市山科区西野阿芸沢町1-7  
 ② 発明者 山本操  
 大津市唐崎1-8-2  
 ② 出願人 第一工業製薬株式会社  
 京都市下京区西七条東久保町55  
 番地

明 稱

1. 発明の名称  
 防食塗料組成物  
 2. 等許求める範囲

① 分子中に芳香族環とアミノ基を有し、かつ  
 価性水素原子を2個以上有する化合物に、  

$$\text{H} - \text{C}(\text{R}_1, \text{R}_2) - \text{H}$$
 [ただし、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は水素原子、  
 0] アルキル残基またはアリーネル残基で、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>の少なくとも一つは  
 水素原子] で示される酸化アルキレンを付加  
 直合させて得られる2個以上の水素基を有し、  
 水酸基が 150mgKOH/gより高いアミンポリオールおよびヒツジ脂系ポリオールからなるポ  
 リオール成分と、ポリイソシアネート成分を  
 必須成分として反応させたポリウレタン樹脂  
 を含有すること、又は前記ポリウレタン樹脂  
 とコールタールを含有することを特徴とする  
 防食塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐水、耐食、耐衝撃、電気絕縁等  
 を目的として比較的厚塗り可能な防食塗料組成物  
 に関する。

従来、この種の組成物としては、コールタールエナメル、アスファルト、タールエボキシ塗料等が用いられているが、低価における硬化、軟化、耐衝撃性、可撓性等が良好でない。更に、タールエボキシ塗料は密着性は良好であるが、硬化時間が長く、厚塗り困難をため、塗装効率が悪い、耐摩耗性が悪い等の欠点がある。

ポリエチレン樹脂も行われるが、大規模を設備を要するので、少量の被覆には、不向きであり、鋼管の前処理部、異形部へ現場で塗装することもできない。

本発明は、これら問題点を解消する組成物を見出すべく、検討を重ねた結果、本発明を提供するに至ったものである。すなわち、分子中に芳香族環とアミノ基を有し、かつ価性水素原子を2個以上有する化合物に、  

$$\text{H} - \text{C}(\text{R}_1, \text{R}_2) - \text{H}$$

[ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル残基またはアリール残基で、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>の少なくとも一つは水素原子]で示される酸化アルキレンを付加重合させて得られる2個以上の水酸基を有し、水酸基数が150mgKOH/gより高いアミンポリオール(以下アミンポリオールという)およびヒマシ油系ポリオールからなるポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物からなるポリイソシアネート成分を、必須成分として反応させたポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする防食塗料組成物、又は前記ポリウレタン樹脂とコールタールを含有することを特徴とする防食塗料組成物である。

本発明に使用するポリオール成分のアミンポリオールにおいて、芳香族環とアミノ基を有し、かつ活性水素原子を2個以上有する化合物としては、芳香環に直接アミノ基が結合したアリシン、アミノトルエン、ジ(ニーメチルアミノ)ベンゼン、アミノ安息香酸、アミノフェノール、ニーメチルアミノフェノール、フェニレンジア

ミン、ビスアミノフェニルメタン等が挙げられ、芳香環にアミノ基が直接結合していないベンジルアミン、さらに脂肪族アミンとステレンオキサイド、又はフェニルグリジルエーテルなどの付加物等が挙げられる。

次に酸化アルキレンとしては酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化ステレン等が挙げられる。芳香族環とアミノ基を有し、かつ活性水素原子を2個以上有する化合物に酸化アルキレンを付加重合させて得られるアミンポリオールは水酸基が150mgKOH/gより高いものであり、中でも1分子中の水酸基数が3個以上のものが望ましい。アミンポリオールの使用量は任意であり、望ましくは全ポリオール中70~6当量モル、より望ましくは50~10当量モルである。これ以上使用すると耐水性が増加し、防食性能が悪くなる。

ヒマシ油系ポリオールとしてはヒマシ油、ヒマシ油脂肪モノもしくはジグリセリド又はそれらの混合物、又はジプロピレンジリヨール、

グリセリンもしくはトリメチロールプロパン等の酸化エチレン付加物、酸化プロピレン付加物、酸化ブチレン付加物、もしくは酸化ステレン付加物等とヒマシ油とのエステル交換反応、又はリシノール酸とのエステル化反応によって得られるポリヒドロキシ化ポリエステル類等が挙げられる。..

ポリイソシアネート成分におけるポリイソシアネート化合物としては、芳香族系、脂肪族系、環式脂肪族系、または環式系ポリイソシアネートまたはその混合物等が挙げられ、中でも、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニールメタンジイソシアネート(ジジI)のようない芳香族イソシアネートが望ましい。次にポリウレタン樹脂と併用するコールタールとしては粗タール、精製タール、無水タールなどの各種タールが挙げられるが、常温で液状のものが望ましい。コールタールの使用量は、ポリウレタン樹脂に対し5~150重量モル、望ましくは10~100重量モルであり、多すぎると

防食性能を悪くする。

ヒマシ油系ポリオールを原料としたポリウレタン樹脂は公知であるが、本発明では水酸基数が150mgKOH/gより高いアミンポリオールを併用すること、さらにポリウレタン樹脂とコールタールを併用することにより、耐水性、耐食性、水分透過性、金属に対する接着性等が顕著に向上することを見出したものである。

とりわけ、アミンポリオールはヒマシ油系ポリオールと非常に相容性が良く、しかもポリウレタン樹脂の金属への密着性を良くし、樹脂の水分透過率、揮発遮蔽率を小さくするものと思われる。

本発明の防食塗料組成物は前記ポリオール成分と前記ポリイソシアネート成分を必須成分として反応させたポリウレタン樹脂半成品又は前記ポリウレタン樹脂とコールタールとを含有するものであるが、必要に応じて配合剤として無機充填材、発泡防止材、触媒、可溶剤および溶剤を配合してもよい。

無機充填材としては、アルカリ、表面処理炭酸カルシウム、チルク、ケイ砂、マイカ、ガラスフレーティング化鉄、カーボン等が挙げられる。充填防歯材としては合成セオライト、生石灰および可溶性無水石膏等が挙げられる。触媒としては、一般にウレタン化反応に使用される錫系触媒、鉛系触媒等が挙げられる。可塑剤としては、タルク、滑石、エスチル、安息香酸エスチル、アジピン酸エスチル、プロセスオイル、液状石油樹脂、塩素化バラフィン等が挙げられる。溶剤としては、塩化メチレン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等が挙げられる。が、厚塗り可能な防食塗料組成物を得るために、溶剤の使用量は少ない方が好ましい。

本発明の防食塗料組成物は、前記配合剤を適度に配合することにより、一回で直塗り厚さ2~5mmまで塗装することができ、しかも発泡の少ない直膜を形成する。

本発明の防食塗料組成物は防食を目的とするものであり、その対象となる金属の材質として

は、鋼、アルミ、錫、鉄製等があげられる。また、金属の形態としては、金属性管、棒、板、板等があげられる。本発明の防食塗料組成物を金属板などに塗装する場合、防食塗料組成物の金属板に対する接着性を向上させるため、金属板には、脱脂、脱脂、研磨などの下地処理を施すことが望ましい。

本発明の防食塗料組成物の調製は、とくに制限されるものではなく、例えばポリイソシアネート成分をA液とし、ポリオール成分および任意成分、又はポリオール成分、コールタールおよび任意成分を混合したものとB液として、A液とB液を定められた比率で計量し混合する方法(ワニショット法)、イソシアネート成分にポリオール成分のうちの一部を加えてNCO/OH当量比は、1.05である。次にこの防食塗料組成物をプライマー処理したショットブラスト鋼管上に直塗りし、直風で7日間養生した後試験した。

結果を第1表に示す

第1表

硬 度 ( Shore D )		55
吸水率 *	( % )	1.0
体積抵抗試験	初期	5.8×10 <sup>14</sup>
( N·m )	80 日水中浸漬後	1.8×10 <sup>14</sup>
耐衝撃性 ***		割れおよび剥離が生じない。
耐屈曲性 **		直角±90°の丸棒に耐える。

\* JIS K 6911 に従つて行った。

\*\* JIS K 5564

#### 実施例2

実施例1の防食塗料組成物を鋼管(内径1.5mm)に厚さ1.5mmに直塗りし、直風で7日間養生した。次に比較例を行つた。<sup>比較例1</sup> 同鋼管にアスファルトプライマーを施し、その上に、熟落膜アスファ

ルトを厚さ5mmに塗布したもの。比較例2:コールタールプライマーを施した後、熱溶融コールタールを厚さ5mmに塗布したもの。比較例3:コールタールエボキシ用プライマーを塗布した後、市販コールタールエボキシ塗料を1600cc(=1)塗布し、乾燥させたもの。これらの各試料についてJIS G 3498に規定する衝撃試験を行ったところ次の通りであった。結果を第2表に示す。

第2表

	-6°C	-30°C
実験例2	0.7	0.9
比較例1	16	>65
* 8	55	>65
* 6	31	45

この結果から、本発明が優れていることがわかる。

## 実験例6~8

ポリオール成分として混含ポリオール100部、

タール30部、カーボン30部、マイカ80部、合成セオライト25部、メチルチタンジクレート0.2部を均一に搅拌、混合したものとB液とした。

ポリイソシアネート成分として粗MDIを用い、これをA液とした。A液とB液を混合した後食塗料組成物を塗布し、厚さ約20mmの塗膜を成型した。室温で7日間養生した後の衝撃硬度および80°Cで10%NaOH水溶液に14日間浸漬した差額硬度の変化を測定した。

次に食塗料組成物をシロットプラスチック板に厚さ約15mmに塗布し、室温で7日間養生した後タールエボキシ塗料試験JIS K 5684に従い試験した。

同様に比較例も行った。結果を第3表に示す。

第3表

項目	実験例 上り 下り 出発例	実験例 8	実験例 4	実験例 5	実験例 6	実験例 7	比較例	
							実験例 2	実験例 3
ヘンリヤ化ガラス繊維 (水溶性180g/m <sup>2</sup> ±10g/m <sup>2</sup> )		800						
アミン硬化アセチルアセト酸 (水溶性160g/m <sup>2</sup> ±10g/m <sup>2</sup> )		400						
ヒツジ毛 (水溶性160g/m <sup>2</sup> ±10g/m <sup>2</sup> )		600	100					
ヒツジ毛 (水溶性160g/m <sup>2</sup> ±10g/m <sup>2</sup> )		600	600	600	600			
シロットプラスチック板 (水溶性160g/m <sup>2</sup> ±10g/m <sup>2</sup> )								
アセチルアセト酸 (水溶性160g/m <sup>2</sup> ±10g/m <sup>2</sup> )								
人骨使用量		700	600	610	610	436	700	
A液/3液配合比(重量)		16/1/2/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5	16/1/2/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5	16/1/2/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5	16/1/2/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5	16/1/2/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5/0.5		
初期衝撃硬度(Shore D)	70	65	81	30	37	61		
10%NaOH水溶液 50°C15min後衝撃硬度(Shore D)	87	83	82	15	19	32		
食塗料 初期衝撃硬度(Shore D)	-1.6	+1.5	+4.9	+7.1	+6.7	+10.8		
耐塗性	○	○	○	○	○	○		
耐候性	○	○	○	○	○	○		
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○		
耐酸性	○	○	○	○	○	○		
冷熱繰り返し試験	○	○	○	○	○	○		
耐湿性	○	○	○	○	○	○		
塗膜強度試験	○	○	○	×	×	○		
耐溶剂試験	○	○	○	○	○	○		
接着性試験	○	○	○	○	○	○		
				×	×	×		

※ 218 K 5664

※ 218 K 6911

××× テストピースにクロスカットを入れ、50°Cで3ヶ月間塗水中に1ヶ月  
浸漬後、差額のはがれを見る。○良好、×へガレ発生

本発明は塗膜硬度変化がなく、吸水率も非常に小さく、接着性も良好であることが認められる。

また防水性能も優れている。

比較例は塗膜硬度変化も大きく、吸水率も非常に大きく、また接着試験では、剥れが発生し、防水性能が悪いことが予想できる。

特許出願人 第一工業製紙株式会社